

5/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014102260

WPI Acc No: 2001-586474/ 200166

XRAM Acc No: C01-173943

Flame retardant resin composition, useful as e.g. housing for office automation equipment, comprises graft copolymers, polycarbonate and bromine type flame retardant

Patent Assignee: MITSUBISHI RAYON CO LTD (MITR )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2001200132	A	20010724	JP 200010686	A	20000119	200166 B

Priority Applications (No Type Date): JP 200010686 A 20000119

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2001200132	A	17	C08L-051/04	

Abstract (Basic): JP 2001200132 A

NOVELTY - Flame-retardant resin composition comprises: (A) graft copolymer; (B) further graft copolymer; (C) polycarbonate resin; and (D) bromine type flame retarder (5-40 parts by weight).

DETAILED DESCRIPTION - Flame-retardant resin composition (I) comprises:

(A) graft copolymer, prepared by emulsion-graft polymerization of:

(1) composite rubber (20-80 wt.%) prepared by emulsion polymerizing alkyl (meth)acrylate monomer components containing a graft-crossing agent and a crosslinking agent in the presence of diene type rubber (1-30 wt.%) having weight average particle diameter of 300 nm or more; with

(2) of aromatic alkenyl compound, methacrylate, acrylate and/or vinyl cyanate (20-80 wt.%),

(B) graft copolymer, prepared by emulsion-graft polymerizing:

(1) aromatic alkenyl compound, methacrylate, acrylate and/or vinyl cyanate (20-80 wt.%) with

(2) composite rubber-like polymer (20-80 wt.%) which is prepared by radically polymerizing 10-99 wt.% of monomer mixture consisting of 0.01-10 wt.% of polyfunctional monomer, 60-99.9 wt.% of (meth)acrylate and 0-30 wt.% of copolymerizing vinyl monomer in the presence of 1-90 wt.% of polyorganosiloxane (sic).

(C) polycarbonate resin; and

(D) bromine type flame retarder (5-40 parts weight of based on 100 parts weight of resin components).

USE - The resin composition is suitable for use as: housing material for office automation equipment, e.g., a personal computer, a display printer, a copying machine, facsimile, etc.; building material parts, e.g., exterior parts, interior parts, wall material, window frame; table wear; toys; housings for e.g cleaning machine, television, air conditioner; interior components; ship components; and housing of communication equipment.

ADVANTAGE - The flame retardant resin composition has good thermal resistance, weather resistance, impact resistance and good appearance of the moldings.

pp; 17 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Composition: (I) also contains 0.1-20 parts weight (pbw) of antimony compound based on 100 pbw of the resin components. (I) also contains 0.0001-0.5 pbw of polytetrafluoroethylene, polyethylene chloride and/or silicon oil. (I) also contains 0.01-2.0 pbw of a benzotriazole type compound and/or a hindered amine type compound.

Preferred Component: The diene type rubber is that prepared by expanding an acid group-containing copolymer latex.

Title Terms: FLAME; RETARD; RESIN; COMPOSITION; USEFUL; HOUSING; OFFICE; AUTOMATIC; EQUIPMENT; COMPRISE; GRAFT; COPOLYMER; POLYCARBONATE; BROMINE; TYPE; FLAME; RETARD

Derwent Class: A14; A23; A26

International Patent Class (Main): C08L-051/04

International Patent Class (Additional): C08F-002/44; C08F-285/00; C08J-005/00; C08K-003/22; C08K-005/02; C08K-005/3475; C08L-023/28; C08L-027/18; C08L-051/08; C08L-069/00; C08L-083/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-B01B; A04-F06B; A05-E06A; A07-A04D; A08-F04

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-200132

(P2001-200132A)

(43)公開日 平成13年7月24日(2001.7.24)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	フィート <sup>7</sup> (参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 F 0 7 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 0 2
285/00		285/00	4 J 0 1 1
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 2 6
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-10686(P2000-10686)	(71)出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22)出願日	平成12年1月19日(2000.1.19)	(72)発明者	中井 義博 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(72)発明者	藤井 秀幸 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社大竹事業所内
		(74)代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐衝撃性に優れ、かつ、耐熱性、耐候性をバランス良く発現し、成形外観も良好な難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 アルキル(メタ)アクリレートゴム成分を有する複合ゴム質重合体に単量体がグラフト重合した、二種類のグラフト共重合体のうち少なくとも一方と、ポリカーボネート樹脂と、臭素系難燃剤とを含有する難燃性樹脂組成物である。難燃性樹脂組成物には、ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂が含まれていてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)成分および/または(B)成分と、(C)成分を含む樹脂成分100重量部に対し、下記の(D)成分5~40重量部が配合されていることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(A)重量平均粒子径が300nm以上であるジェン系ゴム(a-1)1~30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤を含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99~70重量%を乳化重合して得られる複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20~80重量%に、

芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(a-3)80~20重量%が乳化グラフト重合したグラフト共重合体。

(B)ポリオルガノシロキサン(b-1)1~90重量%の存在下で、多官能性単量体0.01~10重量%と、アルキル(メタ)アクリレート60~99.9重量%と、これらと共重合可能なビニル単量体0~30重量%からなる単量体混合物(b-2)99~10重量%をラジカル重合して得られる複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20~80重量%に、

芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80~20重量%が乳化グラフト重合したグラフト共重合体。

(C)ポリカーボネート樹脂

(D)臭素系難燃剤

【請求項2】 樹脂成分100重量部に対して、下記の(E)成分0.1~20重量部がさらに配合されていることを特徴とする請求項1に記載の難燃性樹脂組成物。

(E)アンチモン化合物

【請求項3】 ジェン系ゴム(a-1)は、酸基含有共重合体ラテックスからなる肥大化剤で肥大化されたものであることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 樹脂成分100重量部に対して、ポリテトラフルオロエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコンオイルから選ばれる少なくとも一種0.0001~0.5重量部が、さらに配合されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 樹脂成分100重量部に対して、ベンゾトリアゾール系化合物および/またはヒンダードアミン系化合物0.01~2.0重量部が、さらに配合されていることを特徴とする請求項4に記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の難燃性樹脂組成物からなるOA機器筐体部品。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐熱性、耐候性、耐衝撃性をバランス良く発現し、成形外観も良好な難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート樹脂と、ABS樹脂などのゴム補強型樹脂とのブレンド組成物は、優れた機械的特性と耐熱性を有し、電機製品、コンピュータやワープロ、プリンターなどのOA機器のハウジング材として幅広く利用されている。これらのハウジング材には、安全性のため高い難燃性が要求されることが多い。アンダーライターラボラトリーズ(Underwriter Laboratories)規制によるUL燃焼試験(UL94)において、樹脂が高い難燃レベルにランク付けされるには、試験片がUL燃焼試験の過程で滴下しないことが重要であり、実際の火災時における延焼を防ぐためにも、樹脂の滴下防止は重要な課題である。樹脂材料の最も一般的な難燃化方法は、ハロゲン系化合物、アンチモン化合物、リン系化合物等の難燃剤を樹脂に練り込む方法である。

【0003】また、最近のOA機器の小型化、携帯化にともなってハウジング材の軽量化が求められ、薄肉で成型されることが多くなった。よって、これらハウジング材に使用される難燃性樹脂の耐衝撃性も重要な特性である。さらに、家庭用ガス・水道メーター、屋外照明装置等のように室外で使用される電機機器は、太陽光や降雨、風等にさらされる可能性が高く、このような電機機器に耐候性が不十分な樹脂材料が使用されると、樹脂材料の劣化に伴って意匠性が損なわれたり、さらにはクラックや割れが生じることがある。そのため、室外で使用される電機機器には、優れた耐候性を有する樹脂材料が要求される。

【0004】従来、このような耐候性の必要とされる分野においては、耐候性を改善するために紫外線吸収剤や立体障害アミン系光安定剤を添加することが広く行われてきた。スチレン系樹脂の場合を例に挙げると、ハロゲン系化合物を添加した従来のスチレン系樹脂は耐候性が悪く、特開平9-40828号公報や特開平9-48900号公報、特開平9-59463号公報、特開平9-255841号公報、特開平9-255842号公報、特開平10-7870号公報には、ハロゲン系化合物の中では比較的着色の少ない臭素化ビスフェノール型エポキシ化合物またはその反応物を適用することによって耐候性を向上する手法が提案されている。

【0005】ポリカーボネート樹脂の場合は、特開平7-133417号公報に、ポリカーボネート樹脂とゴム強化樹脂とハロゲン系難燃剤を含む樹脂組成物に対して、ポリオルガノシロキサン系複合グラフト共重合体を添加する方法が提示されている。また、特開平8-259792号公報にはポリカーボネート樹脂とゴム強化樹

脂と、ハロゲン系難燃剤および／またはリン系化合物とを含む難燃化された樹脂組成物が提案されている。さらに、特開平2-32154号公報、同2-69577号公報、同2-115262号公報には、ポリカーボネート樹脂とゴム強化樹脂とリン系化合物を含む難燃化された樹脂組成物が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-133417号公報に記載の方法では、機械的強度と難燃性は十分なレベルとなるが、耐候性が不十分であった。また、特開平8-259792号公報に記載の方法でも耐候性についてはやはり不十分であった。さらに、特開平2-32154号公報、同2-69577号公報、同2-115262号公報に記載の方法では、リン系化合物は軟化点が低いために十分な難燃性を付与させるために必要な量のリン系化合物を添加すると、樹脂組成物の耐熱性が低下するという問題があった。

【0007】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、優れた耐熱性、耐候性、耐衝撃性をバランス良く実現し、成形外観も良好な難燃性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリカーボネート樹脂とゴム強化樹脂とを含有する樹脂組成物の優れた耐熱性と機械的特性を維持したまま、難燃性と耐候性を改良する方法について鋭意検討したところ、驚くべきことに、特定の構造を有するグラフト共重合体を含むポリカーボネート樹脂組成物が、従来になかった優れた耐熱性、難燃性、耐候性、耐衝撃性をバランス良く実現することを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち本発明は、下記の(A)成分および／または(B)成分と、(C)成分を含む樹脂成分100重量部に対し、下記の(D)成分5〜40重量部が配合されていることを特徴とする難燃性樹脂組成物を要旨とする。

(A) 重量平均粒子径が300nm以上であるジエン系ゴム(a-1)1〜30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤とを含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99〜70重量%を乳化重合して得られる複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20〜80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(a-3)80〜20重量%が乳化グラフト重合したグラフト共重合体。

(B) ポリオルガノシロキサン(b-1)1〜90重量%の存在下で、多官能性単量体0.01〜10重量%と、アルキル(メタ)アクリレート60〜99.9重量%と、これらと共重合可能なビニル単量体0〜30重量%からなる単量体混合物(b-2)99〜10重量%を

ラジカル重合して得られる複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20〜80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80〜20重量%が乳化グラフト重合したグラフト共重合体。

(C) ポリカーボネート樹脂

(D) 臭素系難燃剤

上記難燃性樹脂組成物には、さらに、下記の(E)成分0.1〜20重量部が配合されていることが好ましい。

(E) アンチモン化合物

本発明の難燃性樹脂組成物はOA機器筐体部品に適している。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性樹脂組成物を構成するグラフト共重合体(A)中のジエン系ゴム(a-1)は、ブタジエン、イソプレン等のジエン成分と、これらと共重合可能な単量体成分を構成成分とするゴム質重合体であり、重量平均粒子径が300nm以上のものである。重量平均粒子径が300nm未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性および顔料着色性が低下する。このような重量平均粒子径を有するジエン系ゴム(a-1)は、例えば、酸基含有共重合体ラテックスからなる肥大化剤でジエン系ゴム(a-1)粒子を肥大化することにより得られる。

【0011】肥大化剤として用いられる酸基含有共重合体ラテックスとは、酸基含有単量体と、アクリル酸アルキルエステルとを共重合体の構成成分とする共重合体ラテックスである。酸基含有単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびクロトン酸等が挙げられ、アクリル酸アルキルエステルとしてはアルキル基の炭素数が1〜12のアクリル酸アルキルエステルが好ましい。酸基含有共重合体中の酸基含有単量体成分の重量割合は、ジエン系ゴム(a-1)を肥大化させる際のラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるジエン系ゴム(a-1)の平均粒子径を300nm以上に制御しやすいことから、共重合体中3〜30重量%、さらに好ましくは10〜25重量%である。また、酸基含有共重合体ラテックス中の酸基含有共重合体の重量平均粒子径は、ジエン系ゴム(a-1)を肥大化させる際のラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるジエン系ゴム(a-1)の平均粒子径を300nm以上に制御しやすいことから、100〜200nmが好ましい。肥大化は、乳化重合で得られた小粒子径のジエン系ゴム(a-1)ラテックス中に、上記酸基含有共重合体ラテックスを添加することによって行う。

【0012】グラフト共重合体(A)を構成する複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))は、重量平均粒子径が300nm以上のジエン系ゴム(a-1)1〜30重量%の存在下で、グラフト交叉剤と架橋剤とを含む

アルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)99~70重量%を乳化重合して得られるものである。ジエン系ゴム(a-1)の量が1重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の低温衝撃特性が低下し、一方、30重量%を超える場合は耐候性が低下する場合がある。

【0013】アルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)中のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートや、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられ、特に*n*-ブチルアクリレートが好ましい。アルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)中のグラフト交叉剤としては、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等が挙げられ、単独または2種類以上混合して用いられる。アルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)中の架橋剤としてはエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート等が挙げられ、単独または2種類以上混合して用いられる。

【0014】複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))は、重量平均粒子径が300nm以上のジエン系ゴム(a-1)ラテックスに、グラフト交叉剤と架橋剤とを含むアルキル(メタ)アクリレート単量体成分(a-2)を添加して乳化重合することによって得られる。乳化重合には、ラジカル重合開始剤や乳化剤を使用する。ラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中ではレドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。また、乳化剤としては特に制限はないが、乳化重合時のラテックスの安定性が優れ、重合率を高められることから、サルコシン酸ソーダ、脂肪酸カリウム、脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹸等の各種カルボン酸塩が好ましい。さらにこれらの中では、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の高温成形時のガス発生が抑制できることからアルケニルコハク酸ジカリウムが好ましい。

【0015】複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))の粒子径分布には特に制限はないが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と高温成形時の光沢が優れることから、粒子径が100nm未満の粒子の割合が、5~20重量%である複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))が好ましい。粒子径が100nm未

満の粒子の割合が5重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向を示し、一方、粒子径が100nm未満の粒子の割合が20重量%を超えると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物を高温成形した時の成形品表面の光沢が低下する傾向を示す。

【0016】グラフト共重合体(A)は、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体成分(a-3)を乳化グラフト重合して製造することができる。単量体成分(a-3)のうち芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。これらのうち、単量体成分(a-3)として、スチレンとアクリロニトリルの混合物を使用すると、グラフト共重合体(A)の熱安定性が優れるため好ましい。

【0017】グラフト共重合体(A)は、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))20~80重量%に対して、単量体成分(a-3)80~20重量%を乳化グラフト重合させて得られる。このような重量割合で乳化グラフト重合すると、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れるため好ましい。単量体成分(a-3)の量が20重量%未満の場合は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下し、一方、80重量%を超えると耐衝撃性が低下する場合がある。さらに好ましくは、グラフト共重合体(A)中、複合ゴム質重合体((a-1)+(a-2))が40~70重量%で、単量体成分(a-3)は60~30重量%である。このような場合、最終的に得られる難燃性樹脂組成物は良好な耐衝撃性と顔料着色性をバランス良く発現するため好ましい。

【0018】グラフト共重合体(A)を製造する際の乳化グラフト重合は、乳化剤を使用してラジカル重合技術により行う。また、単量体成分(a-3)中には、グラフト率やグラフト成分の分子量を制御するための各種連鎖移動剤を添加することができる。この際に用いるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中でレドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。乳化剤としては特に制限はないが、乳化重合時のラテックスの安定性

【0024】ビニル重合性官能基を含有するシロキサンとしては、ビニル重合性官能基を含有し、かつ、ジメチルシロキサンとシロキサン結合を介して結合しうるものである。ジメチルシロキサンとの反応性を考慮すると、ビニル重合性官能基を含有する各種アルコキシシラン化合物が好ましい。具体的には、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメトキシジメチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルエトキシジエチルシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルジエトキシメチルシラン、 $\delta$ -メタクリロイルオキシブチルジエトキシ

メチルシラン等のメタクリロイルオキシシロキサン、テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン等のビニルシロキサン、p-ビニルフェニルジメチルシランさらにγ-メルカプトプロピルジメチルシラン、γ-メルカプトプロピルトリメチルシラン等のメルカプトシロキサンが挙げられる。これらビニル重合性官能基を含有するシロキサンは、単独で、または二種以上の混合物として用いることができる。

【0025】ポリオルガノシロキサン(b-1)を製造するためには、まず、ジメチルシロキサンとビニル重合性官能基を含有するシロキサンからなる混合物に、必要に応じてシロキサン系架橋剤を添加して、乳化剤と水によって乳化させてラテックスを得る。ついで、このラテックスを高速回転による剪断力で微粒子化するホモミキサーや、高圧発生機による噴出力で微粒子化するホモジナイザー等を使用して微粒子化させる。ホモジナイザー等の高圧乳化装置を使用すると、ポリオルガノシロキサン(b-1)ラテックスの粒子径の分布が小さくなるので好ましい。そして、この微粒子化後のラテックスを酸触媒が含まれる酸水溶液に添加して高温下で重合させる。重合の停止は、反応液を冷却し、さらに苛性ソーダ、苛性カリ、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性物質で中和することにより行う。

【0026】酸触媒の添加方法は、あらかじめ、シロキサン混合物、乳化剤および水とともに酸触媒を混合する方法でもよいし、高温の酸水溶液を、シロキサン混合物が微粒子化したラテックス中に高温の酸水溶液を一定速度で滴下する方法でもよい。しかし、得られるポリオルガノシロキサンの粒子径を制御しやすいことから、シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを高温の酸水溶液中に一定速度で滴下する方法が好ましい。重合時間は、酸触媒をシロキサン混合物、乳化剤および水とともに混合、微粒子化させて重合する場合は2時間以上、さらに好ましくは5時間以上である。シロキサン混合物が微粒子化したラテックスを、酸触媒の水溶液中に滴下する方法では、ラテックスの滴下終了後1時間程度保持することが好ましい。また、重合温度は、50℃以上が好ましく、さらに好ましくは80℃以上である。

【0027】ポリオルガノシロキサン(b-1)を製造する際に使用されるシロキサン系架橋剤としては、3官能性または4官能性のシラン系架橋剤、例えばトリメチルシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等が挙げられる。また、乳化剤としては、アニオン系乳化剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル硫酸エステルナトリウムなどの中から選ばれた乳化剤が使用される。これらの中では、特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸系の乳化剤が好ましい。これらの乳化

剤は、シロキサン混合物100重量部に対して、0.05~5重量部程度の範囲で使用される。0.05重量部未満では使用量が少なく分散状態が不安定となり、微小な粒子径の乳化状態を保てなくなる。また、5重量部を超えると使用量が多く、乳化剤そのものの色やそれに起因する難燃性樹脂組成物の劣化によって成形品の色に大きな影響を与える場合がある。

【0028】ポリオルガノシロキサン(b-1)の重合に用いる酸触媒としては、脂肪族スルホン酸、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸類および硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸類が挙げられる。これらの酸触媒は一種または二種以上を組み合わせて用いられる。また、これらの中では、ポリオルガノシロキサン(b-1)ラテックスの安定化作用にも優れているため、脂肪族置換ベンゼンスルホン酸が好ましく、n-ドデシルベンゼンスルホン酸が特に好ましい。また、n-ドデシルベンゼンスルホン酸と硫酸などの鉱酸とを併用すると、ポリオルガノシロキサン(b-1)ラテックスに使用した乳化剤の色が熱塑性樹脂組成物成形品の色に与える影響を、小さく抑えることができる。

【0029】グラフト共重合体(B)を構成する複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))は、ポリオルガノシロキサン(b-1)1~90重量%の存在下で、単量体混合物(b-2)99~10重量%をラジカル重合して得られる。複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))中のポリオルガノシロキサン(b-1)の量が1重量%未満では、ポリオルガノシロキサン(b-1)量が少ないため耐衝撃性が低くなり、90重量%を超えると最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下する場合がある。また、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れることから、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))中のポリオルガノシロキサン(b-1)は、好ましくは6~20重量%、さらに好ましくは10~20重量%である。

【0030】単量体混合物(b-2)は、多官能性単量体0.01~10重量%と、アルキル(メタ)アクリレート60~99.9重量%と、これらと共重合可能なビニル単量体0~30重量%からなる。多官能性単量体としては、例えばアリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性アルキル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは単独でまたは二種以上併用して用いることができるが、得られる樹脂組成物の耐衝撃性と成形時の光沢が、ともに優れることから、アリルメタクリレートを単独で使用するか、または、アリルメタクリレートと1,3-ブチレングリコールジメタクリレートを併用す



ることが好ましい。また、多官能性単量体は、単量体混合物(b-2)中、通常0.1~10重量%、好ましくは0.2~5重量%、さらに好ましくは0.2~1重量%である。

【0031】単量体混合物(b-2)を構成するアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレートや、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレートが挙げられる。これらは単独で、または二種以上を併用できるが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と成形光沢がともに優れることから、特にn-ブチルアクリレートの使用が好ましい。

【0032】単量体混合物(b-2)には、アルキル(メタ)アクリレートおよび多官能性単量体以外に、これらと共重合可能なビニル系単量体が含まれていてもよい。共重合可能なビニル系単量体としては、特に制限はないが、例えば、前述の芳香族アルケニル化合物やシアン化ビニル化合物等を任意に利用できる。

【0033】複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))は、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックス中へ、単量体混合物(b-2)を添加し、通常のラジカル重合開始剤を用いて重合することによって得られる。単量体混合物(b-2)は、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックスと、一括で混合されてもよいし、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックス中に一定速度で滴下されてもよい。しかし、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が優れることから、ポリオルガノシロキサン(b-1)のラテックスと一括で混合される方法が好ましい。重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。この中では、レドックス系開始剤が好ましく、特に硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸にナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキシドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

【0034】グラフト共重合体(B)は、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))20~80重量%に、芳香族アルケニル化合物、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよびシアン化ビニル化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体(b-3)80~20重量%を乳化グラフト重合して得られる。グラフト重合体(B)中、単量体(b-3)が20重量%未満では、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の顔料着色性が低下する傾向を示し、また、80重量%を超えると複合ゴム重合体((b-1)+(b-2))量が低くなるため、耐衝撃性が低くなりやすい。好ましくは、顔料着色性と耐衝撃性がともに優れることから、単量体(b-3)は7

0~50重量%、さらに好ましくは60~50重量%である。グラフト共重合体(B)の粒子径は、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性と顔料着色性がともに優れることから、重量平均粒子径が50~600nmであることが好ましく、さらに好ましくは100~400nmである。

【0035】単量体(b-3)に用いられる芳香族アルケニル化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等であり、メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等であり、アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等であり、シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等である。このうち、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の熱安定性が優れることからスチレンおよびアクリロニトリルの混合物が好ましい。

【0036】グラフト重合体(B)は、複合ゴム質重合体((b-1)+(b-2))のラテックスに、単量体(b-3)を加え、ラジカル重合技術により一段であるいは多段で得られる。単量体(b-3)中にはグラフトポリマーの分子量やグラフト率を調整するための各種連鎖移動剤を添加することができる。また、グラフト重合の際には、重合ラテックスを安定化させ、さらにグラフト共重合体(B)の平均粒子径を制御するために乳化剤を添加することができる。乳化剤としては、特に制限はないが、カチオン系乳化剤、アニオン系乳化剤およびノニオン系乳化剤等が好ましい。グラフト重合が終了した後、ラテックスを酢酸カルシウムまたは硫酸アルミニウム等の金属塩が溶解した熱水中に投入し、凝析、固化することによりグラフト共重合体(B)粒子を分離、回収することができる。

【0037】本発明で用いられるポリカーボネート系樹脂(C)は、ジヒドロキシジアルキルアルカンから得られるものであり、任意に枝分かれしていても良い。ポリカーボネート樹脂(C)は公知の方法により製造されるものであり、一般にジヒドロキシ化合物またはポリヒドロキシ化合物を、ホスゲンまたは炭酸のジエステルと反応させることにより製造される。ジヒドロキシジアルキルアルカンは、ヒドロキシ基に関しオルトの位置にアルキル基、塩素原子または臭素原子を有していてもよい。ジヒドロキシジアルキルアルカンの好ましい具体例としては、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジフェニルプロパン(ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン等が挙げられる。また、分岐したポリカーボネートは、例えばジヒドロキシ化合物の一部、例えば0.2~2モル%をポリヒドロキシ化合物で置換することにより製造される。ポリヒドロキシ化合物の具体例

としては、1, 4-ビス(4', 4, 2-ジヒドロキシトリフェニルメチル)-ベンゼン、フロロダルシノール、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプテン-2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプタン、1, 3, 5-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼン、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)-エタンならびに2, 2-ビス[4, 4'-(4, 4'-ジヒドロキシフェニル)シクロヘキシル]プロパン等が挙げられる。ポリカーボネート樹脂(C)は任意の分子量のものを使用することができる。

【0038】本発明の難燃性樹脂組成物の樹脂成分中には、グラフト共重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)と、ポリカーボネート樹脂(C)が含まれていればよく、樹脂成分中のこれらの重量割合には特に制限はないが、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の面衝撃強度、剛性、耐候性が優れることから、グラフト共重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)が5~95重量%であり、熱可塑性樹脂(C)が5~95重量%であることが好ましい。さらには、グラフト共重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)が10~90重量%であり、熱可塑性樹脂(C)が10~90重量%であることが好ましい。

【0039】樹脂成分には、グラフト共重合体(A)、グラフト共重合体(B)、ポリカーボネート樹脂(C)以外の任意の熱可塑性樹脂が含まれていてもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂等の樹脂、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分、(メタ)アクリル酸エステル成分から選ばれた少なくとも一種の単量体成分を構成成分とする

(共)重合体、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分およびN-置換マレイミド成分を構成成分とする共重合体が好ましく、特に、芳香族アルケニル化合物成分、シアン化ビニル化合物成分、(メタ)アクリル酸エステル成分から選ばれた少なくとも一種の単量体成分を構成成分とする(共)重合体が好ましい。好ましい熱可塑性樹脂の具体例としては、アクリロニトリル-スチレン共重合体(SAN)樹脂、ポリメチルメタクリレート(PMMA)樹脂、スチレン-メチルメタクリレート共重合体(MS)樹脂、ポリスチレン樹脂およびアクリロニトリル-スチレン-メチルメタクリレート三元共重合体等の硬質樹脂、ハイインパクトポリスチレン、ABS樹脂、AES樹脂、MBS樹脂、ASA樹脂等のゴム変性樹脂である。樹脂成分に、これらの熱可塑性樹脂が含まれる場合には、樹脂成分中、グラフト共重合体(A)および/またはグラフト共重合体(B)が5~50重量%で、ポリカーボネート樹脂(C)が5~90重量%、任意の熱可塑性樹脂が5~45重量%であることが好ましい。

【0040】本発明で用いられる臭素系難燃剤(D)としては、特に制限はなく、公知のものが利用できるが、例えば、テトラブロモビスフェノールAおよびその誘導体、テトラブロモビスフェノールS、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、臭素化ジフェニルエーテル、臭素化ポリカーボネートオリゴマーおよびその末端変性品、臭素化エポキシ樹脂(ビスフェノールAタイプ、ノボラックタイプ)およびその末端変性品、臭素化フェノキシ樹脂、トリスブロモフェニルフォスフェート、臭素化ポリスチレン、臭素化フェニレンエーテルオリゴマー等が好ましく用いられる。臭素系難燃剤(D)は、用いられる臭素系難燃剤の種類によっても異なるが、臭素含有量が10重量%以上のものが好ましく、さらには40~85重量%程度のものが好ましい。このような臭素含有量の臭素系難燃剤(D)を使用すると、樹脂組成物への難燃性付与が高いため好ましい。臭素含有量の割合が高いものほど、少ない添加量で難燃性以外の樹脂物性を損なうことなく難燃性を発現できる。臭素系難燃剤(D)の配合量としては、要求される難燃性の程度にもよるが、樹脂成分100重量部に対し、通常5~40重量部、好ましくは10~35重量部である。5重量部未満では樹脂組成物への難燃性付与効果が不十分となり、40重量部を超えると耐衝撃性や耐熱性が低下する。

【0041】本発明の難燃性樹脂組成物には、樹脂組成物の難燃性をさらに向上させるためにアンチモン化合物(E)を添加してもよい。アンチモン化合物(E)は公知のものが使用でき、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンおよびアンチモン酸ソーダ等のアンチモン塩等が挙げられる。これらのアンチモン化合物としては、表面に処理を施したのもも工業的に入手可能であり、表面処理を施したのもも使用してもよい。アンチモン化合物(E)の使用量は、樹脂成分100重量部に対し、0.1~20重量部である。20重量部を超えると最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐衝撃性が低下する場合がある。

【0042】本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに樹脂組成物の難燃性を向上させるために、ポリテトラフルオロエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコンオイルから選ばれる少なくとも一種が、樹脂成分100重量部に対して、合計0.0001~0.5重量部の範囲で配合されていてもよい。使用されるポリテトラフルオロエチレンの組成には特に制限はなく、公知のものを使用できるが、分子量が100万以上のポリテトラフルオロエチレンが好ましい。ポリテトラフルオロエチレンの分子量が100万未満では、高度の難燃性、例えば、UL94規格(米国アンダーライターズ・ラボラトリーズ)試験を満足させるためには多量の添加を必要とし、その結果、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の成形性と機械的強度が低下する場合がある。ポリテトラフルオロエチ

レンは樹脂組成物に単独で配合添加されても、塩素化ポリエチレンやシリコンオイルと組み合わせて配合されてもよい。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン単独で使用する方法である。

【0043】塩素化ポリエチレンは、その種類には特に制限はなく公知のものを使用できるが、塩素含有量が20～70重量%であるものが好ましく、さらには30～50重量%のものがより好ましい。塩素化ポリエチレンは樹脂組成物に単独で配合添加されても、ポリテトラフルオロエチレンやシリコンオイルと組み合わせて配合されてもよい。

【0044】シリコンオイルとして、例えばポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルヒドロジェンシロキサン等が挙げられる。さらには、アルキル基の炭素数が通常1～18個であるポリジアルキルシロキサンのアルキル基を、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシル変性、およびアルコール変性して得られる変性シリコンオイルも使用できる。使用されるシリコンオイルの粘度は、25℃の温度において、通常1～10000cStであり、好ましくは5～5000cSt、より好ましくは5～2000cStである。粘度が1cSt未満では、目的である難燃性を向上させる効果が乏しく、一方、10000cStを超えると樹脂への相溶性が低下する。塩素化ポリエチレンは樹脂組成物に単独で配合添加されても、ポリテトラフルオロエチレンやシリコンオイルと組み合わせて配合されてもよい。

【0045】ポリテトラフルオロエチレン、塩素化ポリエチレン、シリコンオイルはそれぞれ単独で使用しても、2種類以上を併用してもよく、樹脂成分100重量部に対して、これらの合計が0.0001～0.5重量部の範囲で配合される。0.0001重量部未満では、燃焼時のドリップがしやすくなる等高度の難燃性付与が不十分となる傾向がある。一方、0.5重量部を超えると、成形性、成型品の外観、耐熱性、耐衝撃性が低下する傾向にある。特に、シリコンオイルが使用された場合は、シリコンオイルが樹脂表面にブリードアウトする場合がある。シリコンオイルを単独で使用する場合は、樹脂成分100重量部に対して、0.005～0.2重量部配合されることが好ましい。

【0046】本発明の難燃性樹脂組成物には、さらに耐候性を向上させるためにベンゾトリアゾール系化合物および/またはヒンダードアミン系化合物が、樹脂成分100重量部に対して、0.01～2.0重量部の範囲で配合されていてもよい。使用されるベンゾトリアゾール系化合物としては特に制限はなく、公知のものを使用できるが、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-テトラブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,2-メチレンビス[4-

(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等が挙げられる。使用されるヒンダードアミン系化合物としては特に制限はなく、公知のものを使用できる。例えば、旭電化工業(株)よりアデカスタブ(登録商標)LA-52、同LA-57、同LA-62、同LA-67、同LA-63P、同LA-77や、チバ・スペシャリティケミカルズ(株)よりTINUVIN(登録商標)622、同770として入手できる。ベンゾトリアゾール系化合物および/またはヒンダードアミン系化合物の、樹脂成分100重量部に対する配合量が0.01重量部未満では、最終的に得られる難燃性樹脂組成物の耐候性が悪化する傾向にあり、2重量部を超えると耐熱性が低下する傾向にある。ベンゾトリアゾール系化合物とヒンダードアミン系化合物とは各々単独で使用しても、また上記の配合量の範囲内で任意の比率で併用してもよい。

【0047】本発明の難燃性樹脂組成物は上記グラフト共重合体(A)、グラフト共重合体(B)、ポリカーボネート樹脂(C)、ハロゲン化合物(D)およびアンチモン化合物(E)を、通常使用される各種溶融混練機を用いて溶融混合することにより製造することができる。溶融混練する際には、押出機または、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、ロール等の混練機等を用いればよい。また、さらに必要に応じて染料、顔料、安定剤、補強剤、充填材、リン系化合物等の他の難燃剤、発泡剤、滑剤、可塑剤等を配合することができる。また、熱可塑性樹脂組成物は、射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法、カレンダー成形法、インフレーション成形法等の各種成形方法によって、目的の成形品とされる。本発明の難燃性樹脂組成物の工業的用途例としては、前述の様な車両部品にとどまらず、特に無塗装で使用される各種外装・内装部品、壁材、窓枠等の建材部品、食器、玩具、掃除機ハウジング、テレビジョンハウジング、エアコンハウジング等の家電部品、インテリア部材、船舶部材および通信機器ハウジング、OA機器筐体部品等に利用できる。特に、本発明の難燃性樹脂組成物は高い耐熱性を有し、また優れた耐候性による変色の少なさから、パソコンやディスプレイ、プリンター、コピー機、ファックス等のOA機器筐体部品に最適である。

【0048】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に限定されるものではない。なお、以下の例中の%および部数は明記しない限りは重量基準とする。また、以下の実施例および比較例中での、各種物性の測定は以下の方法により測定した。

(参考例1) ジェン系ゴムラテックス(G-1)の製造  
下記各成分を10Lのステンレス製オートクレープに仕込み、50℃に昇温した。

17

イオン交換水  
不均化ロジン酸カリウム  
オレイン酸カリウム  
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物  
無水硫酸ナトリウム  
ターシャリドデシルメルカプタン  
ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド  
1,3-ブタジエン  
スチレン

18

145部  
1.0部  
1.0部  
0.4部  
0.1部  
0.3部  
0.5部  
26.2部  
1.4部

続いて、ピロリン酸ナトリウムを0.5部と、硫酸第一鉄を0.005部と、イオン交換水を5部からなる混合物を添加し、重合を開始した。重合温度57℃で、1,3-ブタジエンが68.6部、スチレンが3.6部からなる混合物を圧力ポンプにて滴下供給した。次いで、重合転化率が40%に達した時点で、ノルマルドデシルメルカプタンを0.3部添加し、さらに重合を継続した。8時間後、残存した1,3-ブタジエンを除去し、固形分

10\*が40.2重量%、重合転化率が97%、重量平均粒子径70nmのジエン系ゴムラテックス(G-1)を得た。  
【0049】(参考例2) 肥大化用酸基含有共重合体(K-1)の合成 ~KLX-G  
冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に、窒素気流下で下記各成分を仕込み、攪拌を行いながら内温65℃に昇温した。

オレイン酸カリウム 2.2部  
ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム(70%溶液) 3.6部  
ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート二水和物 0.3部  
硫酸第一鉄七水塩 0.003部  
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.009部  
イオン交換水 200部

これに、n-ブチルアクリレート(81.5部と、メタクリル酸を18.5部と、クメンヒドロパーオキシドを0.5部からなる混合物を2時間かけて添加し、添加終了後も2時間そのままの温度で重合を継続した。重合転化率は98%であり、平均粒子径150nmの肥大化用酸基含有共重合体ラテックス(K-1)を得た。

【0050】(参考例3) グラフト共重合体(A-1)の製造 ~MUX-DN

※参考例1で調製したジエン系重合体ラテックス(G-1)100部(固形分として)に、参考例2で調製した肥大化用酸基含有共重合体(K-1)ラテックス2.1部(固形分として)を攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌を続け肥大化ジエン系ゴムラテックスを得た。肥大化後の重合体の平均粒子径は380nmであった。

30 次、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、

肥大化ジエン系ゴムラテックス(固形分として) 10部  
アルケニルコハク酸ジカリウム 0.3部  
イオン交換水 175部  
ブチルアクリレート 40部  
アリルメタクリレート 0.16部  
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート 0.08部  
ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド 0.1部

を添加した。この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内★40

硫酸第一鉄 0.00015部  
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩 0.00045部  
ロンガリット 0.24部  
イオン交換水 5部

にからなる水溶液を添加した後内温を75℃に上昇させ、ラジカル重合を開始せしめた。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重合を完結させ肥大化ポリブタジエンとブチルアクリレートゴムとの複合ゴム重合体☆

☆のラテックスを得た。この複合ゴム重合体ラテックスを少量サンプリングして測定した複合ゴム重合体の重量平均粒子径は、300nmで、全重量に対する100nm未満の粒子の重量は8%であった。次に、

ロンガリット 0.15部  
アルケニルコハク酸ジカリウム 0.65部

19	20
イオン交換水	10部
からなる水溶液を添加し、次いで	
アクリロニトリル	6.3部
スチレン	18.7部
ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド	0.11部
の混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了* *から5分後、	
硫酸第一鉄	0.001部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.003部
ロンガリット	0.15部
イオン交換水	5部
からなる水溶液を添加し、次いで、	
アクリロニトリル	6.3部
スチレン	18.7部
ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド	0.19部
ノルマルオクチルメルカプタン	0.014部
の混合液を1時間にわたって滴下し重合した。滴下終了 * 温が60℃となった時点で、	
後、温度75℃の状態を10分間保持した後冷却し、内*	
抗酸化剤(吉富製薬工業(株)製アンテージW500)	0.2部
アルケニルコハク酸ジカリウム	0.2部
イオン交換水	5部
からなる混合物を添加した。以上の操作により、肥大化	★倍量のイオン交換水中に投入後10分間攪拌することで
されたジエン系ゴムとブチルアクリレートゴムとの複合	洗浄を実施した。この分散液を遠心脱水機に脱水処理
ゴムに、アクリロニトリルとスチレンをグラフト重合さ	し、さらに80℃で16時間乾燥し、グラフト共重合体
せたグラフト共重合体のラテックスを得た。得られたラ	(A-1)を得た。グラフト共重合体(A-1)中の残
テックス中の重合体の平均粒子径は325nmであっ	存乳化剤残渣量は、1.3%、アセトン不溶分量は82
た。次いで、上記重合ラテックスを全ラテックスの1、	%、アセトン可溶成分の還元粘度は0.65dl/g、
2倍量の45℃に加熱した硫酸0.6%水溶液中に攪拌	グラフト重合体の重量が1%減少する温度は320℃で
しながら投入し、重合体を凝析させた。次いで液温を6	あった。
5℃に上昇させ5分間保持した後、液温を90まで上昇	【0051】(参考例4) ポリオルガノシロキサン(L
させた。次いで析出物を分離した後、この回収物を10★30	-1)ラテックスの製造
オクタメチルシクロテトラシロキサン	98部
ァーメタクリロイルオキシプロピル	
ジメトキシメチルシラン	2部
を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これに、	
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.67部
を溶解したイオン交換水300部を添加し、ホモミキサ	☆予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。一
ーにて10000回転/分で2分間攪拌した後、ホモジ	方、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪
ナイザーに200kg/cm <sup>2</sup> の圧力で1回通し、安定☆	拌装置を備えた反応器内に、
ドデシルベンゼンスルホン酸	10部
イオン交換水	90部
とを注入し、10%のドデシルベンゼンスルホン酸水溶	◆たところ、17.7%であった。また、ラテックス中の
液を調製した。この水溶液を85℃に加熱した状態で、	ポリオルガノシロキサンの重量平均粒子径は50nmで
予備混合オルガノシロキサンラテックスを4時間に亘っ	あった。
て滴下し、滴下終了後1時間温度を維持し、冷却した。	【0052】(参考例5) グラフト共重合体(B-
次いでこの反応物を苛性ソーダ水溶液で中和した。この	1)の製造
ようにして得られたポリオルガノシロキサン(L-1)	試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装
ラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を求め◆	置を備えた反応器内に、参考例4で製造した、
ポリオルガノシロキサンラテックス(L-1)	45.2部
エマールNC-35(ポリオキシエチレンアルキル	
フェニルエーテルサルフェート;花王(株)製)	0.2部

21

22

を採取し、イオン交換水148.5部を添加混合した \* \* 後、

ブチルアクリレート	42部
アリルメタクリレート	0.3部
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート	0.1部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.11部

の混合物を添加した。この反応器に窒素気流を通じること ※した。内部の液温が60℃となった時点で、  
とによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温※

硫酸第一鉄	0.000075部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.000225部
ロンガリット	0.2部
イオン交換水	10部

からなる水溶液を添加し、ラジカル重合を開始させた。★合を完結させポリオルガノシロキサンとブチルアクリレート成分の重合により、液温は78℃まで上昇 ートゴムとの複合ゴムのラテックスを得た。反応器内部  
した。1時間この状態を維持し、アクリレート成分の重★ の液温が70℃に低下した後、

ロンガリット	0.25部
イオン交換水	10部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル	2.5部
スチレン	7.5部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.05部

の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了☆ ☆後、温度60℃の状態を1時間保持した後、

硫酸第一鉄	0.001部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.003部
ロンガリット	0.2部
エマールNC-35(花王(株)製)	0.2部
イオン交換水	10部

からなる水溶液を添加し、次いで

アクリロニトリル	10部
スチレン	30部
t-ブチルヒドロパーオキシド	0.2部

の混合液を2時間にわたって滴下し重合した。滴下終了◆ ◆後、温度60℃の状態を0.5時間保持した後、

キュメンヒドロパーオキシド	0.05部
---------------	-------

を添加し、さらに温度60℃の状態を0.5時間保持し\* \* した後冷却した。このラテックスに

ラテムルASK (アルケニルコハク酸ジカリウム塩;花王(株)製)	0.5部
-------------------------------------	------

添加し、ポリオルガノシロキサンとブチルアクリレート ※H-130E)を用いて1800回転毎秒の条件で2分  
ゴムとからなる複合ゴムに、アクリロニトリル、スチレン 間脱水処理した。次いで、85℃で24時間乾燥し、グ  
ラフト重合させたグラフト共重合体(B-1)の ラフト共重合体(B-1)を得た。また、グラフト共重  
ラテックスを得た。ラテックス中のグラフト共重合体の 合体(B-1)中のアセトン不溶分は85%であり、ア  
重量平均粒子径は、120nmであった。次いで酢酸カル セトン可溶成分の還元粘度は0.58dl/gであっ  
シウムを1%の割合で溶解した水溶液150部を60 た。

℃に加熱し攪拌した。この中へグラフト共重合体のラテ 【0053】(参考例6)ポリオルガノシロキサン(L  
ックス100部を徐々に滴下し凝固した。次いで析出物 -2)調製

を分離し、洗浄した後、遠心器(国産遠心器(株)製;※

オクタメチルシクロテトラシロキサン	97.5部
γ-メタクリロイルオキシプロピル ジメトキシメチルシラン	0.5部
テトラエトキシシラン	2部

を混合してシロキサン系混合物100部を得た。これ ★ ★に、

ドデシルベンゼンスルホン酸	1部
---------------	----

23

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム  
イオン交換水

からなる水溶液を添加し、ホモミキサーにて10000回転/分で2分間攪拌した後、ホモジナイザーに200kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1回通し、安定な予備混合オルガノシロキサンラテックスを得た。この予備混合オルガノシロキサンラテックスを、冷却管、ジャケット加熱器および攪拌装置を備えた反応器内に入れ、攪拌混合しながら80℃で5時間加熱した後約20℃に冷却し、そのまま48時間放置した。次いでこの反応物を苛性ソーダ水10溶液でpH7.0に中和し重合を完結した。このように\*

ポリオルガノシロキサンラテックス(L-2)

(固形分として30部)

追加イオン交換水(合計295部)

を加え、窒素置換した後に50℃に昇温し、

n-ブチルアクリレート

アリルメタクリレート

t-ブチルヒドロパーオキサイド

からなる混合物を添加して室温のまま30分間攪拌し ※ ※た。次いで、

硫酸第一鉄七水塩

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

ロンガリット

イオン交換水

からなる水溶液を添加してラジカル重合を開始させ、その後内温70℃で2時間重合を保持し、アクリレートの重合を完結させ複合ゴム質重合体ラテックスを得た。こ★

アクリロニトリル

スチレン

t-ブチルヒドロパー オキサイド

からなる混合物を、内温70℃にて45分間にわたり滴下し、その後70℃で4時間保持し、複合ゴムへのグラフト重合を完結した。このグラフト共重合体ラテックスを、同量の12%塩化カルシウム60℃水溶液中に攪拌しながら投入し、その後、80℃にて5分間、さらに95℃にて5分間保持することにより凝固した。次いで析出物を分離し、洗浄した後、遠心器(国産遠心器(株)☆

アルケニルコハク酸ジカリウム

イオン交換水

n-ブチルアクリレート

アリルメタクリレート

1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート

ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド

を仕込んだ。この反応器に窒素気流を通じることによって、雰囲気窒素置換を行い、60℃まで昇温した。内◆

硫酸第一鉄七水塩

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

ロンガリット

イオン交換水

からなる水溶液を添加した後内温を75℃に上昇させ、ラジカル重合を開始させた。1時間この状態を維持し、

24

1部

200部

\*して得られたポリオルガノシロキサン(L-2)ラテックスを170℃で30分間乾燥して固形分を求めたところ、36.5重量%であった。また、ラテックス中のポリオルガノシロキサンの重量平均粒子径は160nmであった。

【0054】(参考例7) グラフト共重合体(B-2)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器内に、参考例6で製造した

82.1部

242.9部

37.5部

2.5部

0.3部

0.0003部

0.001部

0.17部

5部

★のラテックスを一部採取し、複合ゴムの重量平均粒子径を測定したところ、190nmであった。この複合ゴムラテックスに、

9部

21部

0.3部

30☆製; H-130E)を用いて1800回転毎秒の条件で2分間脱水処理した。次いで、85℃で24時間乾燥し、グラフト共重合体(B-2)を得た。

【0055】(参考例8) グラフト共重合体(X-1)の製造

試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、

0.1部

175部

50部

0.20部

0.1部

0.1部

◆部の液温が50℃となった時点で、

0.00015部

0.00045部

0.24部

5部

アクリレート成分の重合を完結させブチルアクリレートゴムのラテックスを得た。このアクリレートゴム重合体

ラテックスを少量サンプリングして測定した複合ゴム重合体の重量平均粒子径は、270nmで、全重量に対する100nm未満の粒子の重量は3%であった。以下、アルケニルコハク酸ジカリウムの総使用量を合わせた以外は参考例3記載の方法と同様にしてグラフト重合を行い、ブチルアクリレートゴムに、アクリロニトリルとスチレンをグラフト重合させたグラフト共重合体のラテックスを得た。得られたラテックス中の重合体の平均粒子径は、295nmであった。同様にラテックスからの回収処理を行い、グラフト共重合体(X-1)を得た。グラフト共重合体(X-1)中の残存乳化剤残量は、

1.6%、アセトン不溶分量は7.8%、アセトン可溶成分

肥大化ジエン系ゴムラテックス(固形分として)	60部
水酸化ナトリウム	0.10部
デキストローズ	0.45部
イオン交換水(肥大化ジエン系ゴムラテックス中の水を含む)	135部

からなる混合物を50℃に昇温した。その後、

硫酸第一鉄七水塩	0.01部
無水ピロリン酸ナトリウム	0.02部
イオン交換水	5部

からなる水溶液を添加し、さらに、

アクリロニトリル	12部
スチレン	28部
t-ブチルメルカプタン	0.7部
キュメンヒドロパーオキシド	0.2部

からなる混合物を180分かけて滴下供給し、その間内温を50℃から65℃になるように調節した。滴下終了後、

キュメンヒドロパーオキシド	0.1部
---------------	------

を添加し、内温65℃のまま1時間保持し、その後冷却した。得られたラテックス中の重合体の平均粒子径は、330nmであった。得られたジエン系グラフト重合体のラテックスに、

抗酸化剤(吉富製薬工業(株)製アンテージW-400)	0.2部
2.5%ロジン酸カリウム水溶液	0.8部
イオン交換水	2.0部

からなる混合物を添加し、その後、このグラフトラテックスの1.6倍量の60℃に昇温した1%硫酸水溶液中に投入、さらに90℃で5分間保持し、洗浄、乾燥することによってジエン系グラフト共重合体(X-2)を得た。グラフト共重合体(X-2)中の残存乳化剤残量は、1.1%、アセトン不溶分量は8.3%、アセトン可溶成分の還元粘度は0.35dl/gおよび1%重量減少温度は310℃であった。

\*分の還元粘度は0.61dl/gおよび1%重量減少温度は330℃であった。

【0056】(参考例9)グラフト共重合体(X-2)の製造

参考例1で調製したジエン系ゴムラテックス(G-1)100部(固形分として)に、参考例2で調製した肥大化用酸基含有共重合体(K-1)ラテックス1.2部(固形分として)を攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌を続け肥大化ジエン系ゴムラテックスを得た。肥大化後の重合体の平均粒子径は310nmであった。次に、試薬注入容器、冷却管、ジャケット加熱機および攪拌装置を備えた反応器に、

※直後、

330nmであった。得られたジエン系グラフト重合体のラテックスに、

☆可溶成分の還元粘度は0.35dl/gおよび1%重量減少温度は310℃であった。

【0057】(参考例10)マレイミド系共重合体の製造

窒素置換した20リットルの攪拌装置を備えた重合反応器に、

N-フェニルマレイミド	20部
スチレン	55部
アクリロニトリル	25部
メチルエチルケトン	25部
1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)	0.01部
t-ブチルメルカプタン	0.05部

を連続的に供給し、110℃に重合器内の温度を一定に保持しながら、平均滞在時間が2時間になる様、重合反応器底部に備えたギヤポンプにより重合反応液を連続的に抜き取り、引き続き当該重合反応液を150℃に保持

した熱交換器で約20分滞在させた。その後、シリンダー温度230℃である2ベントタイプ二軸押出機に導入し、第一ベント部を大気圧、第二ベント部を20torrの減圧下で揮発成分を脱揮し、押出機より吐出したス



トランドをベレタイザーでベレット化し、マレイミド系共重合体を得た。

【0058】参考例中の各種物性の測定は以下の方法で行った。

(1) ラテックス中の(共)重合体の重量平均粒子径 MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定器CHDF-2000を用いて測定した。

(2) 複合ゴム質重合体中における粒子径が100nm未満の粒子の重量割合

複合ゴム質重合体ラテックスの重量換算粒子径分布を、MATEC APPLIED SCIENCES社製サブミクロン粒度分布測定\*

アセトン不溶分(重量%) = 分離処理後の沈殿物乾燥重量 / アセトン抽出前の

グラフト共重合体重量 × 100 ... (1)

(4) グラフト共重合体中のアセトン可溶成分の還元粘度

上記(3)において、遠心分離処理でアセトン不溶分を分離して得た上澄み液から、アセトン溶媒を減圧蒸発させてアセトン可溶成分を析出回収した。次いでこのアセトン可溶成分0.2gを100ccのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させて得られた溶液の溶液粘度を、自動粘度計(サン電子工業(株)製)を用いて25℃で測定した。そして、同条件で測定した溶媒粘度よりアセトン可溶分の還元粘度を求めた。

(5) グラフト共重合体中の乳化剤残渣量  
グラフト共重合体中に含まれる乳化剤残渣を、アセトン溶媒中でメタノールと塩酸によりメチルエステル化させた後、濾過した。次いで、濾液中の溶媒を減圧除去して得られた残渣をノルマルヘキサンに溶解させ、これを水洗した後、ガスクロマトグラフィー(島津製作所(株)製GC-14B)にて定量分析し求めた。

(6) グラフト共重合体の重量が1%減少する温度の測定

セイコー電子工業(株)製「TG/DTA200」を用い、昇温条件20℃/分の条件で測定した。

【0059】〈実施例1〜7および比較例1〜3〉参考例3で製造したグラフト共重合体(A-1)、参考例5および7で製造したグラフト共重合体それぞれ(B-1)および(B-2)、ポリカーボネート樹脂(三菱エンブラ(株)製ユーピロンS2000F)、参考例8および9で製造したグラフト共重合体(X-1)および(X-2)、アクリロニトリル成分29%およびスチレン成分71%よりなり、N,N-ジメチルホルムアミド溶液から25℃で測定した還元粘度が0.60dl/gであるアクリロニトリルスチレン共重合体(SAN樹脂)、製造例10で製造したマレイミド系共重合体、阪本薬品(株)製SR-T20000、三酸化アンチモンを、表1に示す樹脂配合にて計量し、さらに旭電化工業(株)製「アデカスタブAO-50」0.1部、同「アデカスタブAO-412S」0.1部、同「アデカスタブ2112」0.1部、同「アデカスタブL-A-36」

\*器CHDF-2000を用いて測定し、これより100nm以下の粒子径重量を求めた。

(3) グラフト共重合体中のアセトン不溶分量  
冷却管および加熱器を備えたフラスコ中に、グラフト共重合体約2.5g(秤量)およびアセトン80mlを入れ、加熱器により65℃で3時間加熱抽出処理を行った。冷却後、内液を日立工機(株)遠心分離器を用いて15000回転/分の条件で30分処理してアセトン不溶分を分離し、ついで上澄みを取り除いた後の沈殿物を乾燥後、その重量を測定し、以下の式(1)で算出した。

分離処理後の沈殿物乾燥重量 / アセトン抽出前の

(1) を添加した後ヘンシェルミキサーを用いて混合し、この混合物を260℃に加熱した脱気式押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30)に供給し、混練してベレットを得た。得られたベレットを用いて測定したアイゾット衝撃強度、成形光沢度、耐熱性、難燃性、耐候性の結果を表1および2に示す。

【0060】(1) アイゾット衝撃強度の測定  
ASTM D256に準拠した方法により行い、試片厚み1/8"、測定温度23℃(試片は各温度で12時間放置したものを使用)で測定を行った。

(2) 耐熱性(熱変形温度の測定)  
ASTM D648に準拠した方法により行い、試片厚み12.7mm、荷重1.82MPaで熱変形温度を測定した。

(3) 成形光沢度の測定  
100mm×100mm×3mm板の成形を日本製鋼所(株)製射出成形機J85-ELIIを用いてシリンダー設定温度200℃、金型温度60℃、インジェクションスピード50%の条件で行い、得られた成形板を用いて測定した。

(4) 難燃性(燃焼試験)  
長さ127mm、幅12.7mm、厚み1.6mmの試験片を山城精機(株)製射出成形機SAV-60を用いてシリンダー設定温度260℃、金型温度60℃の条件で作製し、この試験片についてUL-94規格の垂直試験法に準じてドリップが起こるまで連続して接炎することによりドリップ開始時間を測定してUL-94グレードを決定した。

(5) 耐候性  
40mm×60mm×3mm白着色板をサンシャインウエザーメーター(スガ試験機(株)製)でブラックパネル温度63℃、サイクル条件60分(降雨:12分)にて500時間処理した後の色差計で測定した変色の度合い(ΔE)で評価した。

【0061】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
樹脂組成物 (重量部)	グラフト共重合体 (A)	(A-1)	27	—	—	13.5	22	—	—
	グラフト共重合体 (B)	(B-1)	—	27	—	13.5	—	—	—
		(B-2)	—	—	20	—	4	—	—
	ポリカーボネート樹脂 (C)	S2000F	55	55	55	55	55	55	55
	熱可塑性樹脂	X-1	—	—	—	—	—	27	—
		X-2	—	—	—	—	—	—	23
		SAN樹脂	18	18	25	18	18	18	22
		マレイミド系 共重合体							
	臭素系難燃剤 (D)	SR-T20000	15	15	15	15	15	15	15
	アンチモ化合物 (E)	三酸化アンチモ	5	5	5	5	5	5	5
物性評価 結果	アイゾット衝撃強度 (J/m)		450	500	560	470	490	370	600
	熱変形温度 (°C)		110	109	110	110	109	110	109
	成形光沢度 (%)		83	88	86	85	84	45	88
	難燃性 [UL-94]		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	耐候性 [ΔE] (-)		6	5	4	6	5	6	11

【0062】

\* \* 【表2】

			実施例6	実施例7	比較例3
樹脂組成物 (重量部)	グラフト共重合体 (A)	(A-1)	—	18	27
	グラフト共重合体 (B)	(B-1)	—	—	—
		(B-2)	20	—	—
	ポリカーボネート樹脂 (C)	S2000F	55	60	55
	熱可塑性樹脂	X-1	—	—	—
		X-2	—	—	—
		SAN樹脂	18	12	18
		マレイミド系 共重合体		10	
	臭素系難燃剤 (D)	SR-T20000	15	15	—
	アンチモ化合物 (E)	三酸化アンチモ	—	5	—
物性評価 結果	アイゾット衝撃強度 (J/m)		620	400	590
	熱変形温度 (°C)		108	106	114
	成形光沢度 (%)		87	82	90
	難燃性 [UL-94]		V-0	V-0	HB
	耐候性 [ΔE] (-)		5	6	2

【0063】実施例および比較例より、次のことが明らかとなった。

1) 実施例1～7の、グラフト共重合体 (A-1)、グラフト共重合体 (B-1)、グラフト共重合体 (B-2) のうちの少なくとも一種と、ポリカーボネート樹脂 (C) を含有する樹脂組成物は、いずれも高いアイゾット衝撃強度と耐熱性、および良好な成形外観、難燃性、耐候性を示した。

2) 比較例1の、グラフト共重合体 (A) とグラフト共重合体 (B) をどちらも含有せずに、複合化されていないアクリルゴム系グラフト共重合体 (X-1) とポリカーボネート樹脂 (C) とを含む樹脂組成物は、良好なアイゾット衝撃強度、耐熱性、難燃性そして耐候性を示すものの成形外観が不良である。

3) 比較例2の、グラフト共重合体 (A) とグラフト共重合体 (B) をどちらも含有せずに、複合化されていないジエン系グラフト共重合体 (X-2) とポリカーボネート

※ート樹脂 (C) とを含む樹脂組成物は、良好なアイゾット衝撃強度、耐熱性、成形外観そして難燃性を示すが、耐候性が不十分である。

4) 比較例3の、臭素系難燃剤 (D) を含有しない樹脂組成物は、高いアイゾット衝撃強度と耐熱性、および良好な成形外観、耐候性を示すが、難燃性が不十分であった。

【0064】

【発明の効果】以上説明したように本発明の難燃性樹脂組成物は、二種のグラフト共重合体 (A) および (B) の少なくとも一方と、ポリカーボネート樹脂 (C) とを含有し、さらに臭素系難燃剤 (D) を含有するので、難燃性に優れていることはもちろん、優れた衝撃強度、耐熱性、成形外観、耐候性を有していた。よって、本発明の難燃性樹脂組成物は、産業における利用価値が極めて大きい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>C08K 5/02  
5/3475

C08L 23/28

識別記号

FI

C08K 5/02  
5/3475

C08L 23/28

テーマコード (参考)

27/18  
51/08  
69/00  
83/04

27/18  
51/08  
69/00  
83/04

(72)発明者 横浜 久哉  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内

F ターム (参考) 4F071 AA12X AA15 AA22X AA27  
AA32X AA33X AA34X AA50  
AA67 AA67X AA77 AA79  
AB18 AC03 AC12 AE05 AE07  
AH12 BA01 BB05 BC03  
4J002 BB244 BC115 BD154 BN151  
BN161 BN172 CD125 CG003  
CH085 CP034 CP044 DE127  
DE187 ED076 EJ056 EL136  
EN008 EU178 EW056 FD088  
FD135 FD136 FD137 GQ00  
4J011 AA08 PA76 PC02 PC06 QA02  
QA03 SA76 SA79  
4J026 AA43 AA45 AA68 AA72 AB44  
AC15 AC18 AC23 AC32 BA05  
BA27 BA31 BB01 BB03 DA04  
DA07 DA12 DA13 DA16 DB04  
DB08 DB12 DB13 DB16 FA04  
GA01 GA02 GA06 GA09